

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

A0

51

Int. Cl.:

C 03 c, 3/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

32 b, 3/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 334 201

Aktenzeichen: P 23 34 201.0

Anmeldetag: 5. Juli 1973

Offenlegungstag: 24. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

6. Juli 1972

33

Land:

Schweden

31

Aktenzeichen:

8906-72

54

Bezeichnung:

Gegen maschinelles Spülen beständiges Bleikristallglas zur Herstellung von Kunst- und Haushaltsglasgegenständen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Glasforskningsinstitutet, Växjö (Schweden)

Vertreter gem. § 16 PatG.

Beckensträter, F.W., Dr.; Beckensträter, M.; Rechtsanwälte,
6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt:

Carbol, Vlastimil; Simmingshöld, Bo, Kurt Wilhelm; Växjö (Schweden)

DT 2 334 201

W P 13.15 EP

2334201

Gegen maschinelles Spülen beständiges Bleikristallglas
zur Herstellung von Kunst- und Haushaltsglasgegenständen

Die Erfindung betrifft ein Glas zur Herstellung von Kunst- und Haushaltsglasgegenständen, insbesondere ein gegen maschinelles Spülen beständiges Glas.

Das Abwaschen und Spülen von Geschirr erfolgt in immer grösserem Umfang auf maschinellem Wege, sowohl im Haushalt wie anderswo, und es hat sich gezeigt, dass Glas oft eine mangelnde Spülresistenz aufweist, so dass bei wiederholten Spülgängen in der Spülmaschine die Oberfläche des Glases beschädigt wird, was sich in erster Linie in der Form von Belägen verschiedenen Aussehens bemerkbar macht. Diese Beläge können nicht entfernt werden, und das Glas muss deshalb als zerstört angesehen werden.

Unter dem hier gebrauchten Ausdruck "Spülresistenz" ist das Widerstandsvermögen gegen korrosive Einwirkung von Detergenten zu verstehen, welche lösliche Phosphate und Silikate als Hauptbestandteile bei den in Spülmaschinen benutzten Konzentrationen und Temperaturen enthalten.

Ein spülresistentes Glas vom Halbkristalltyp ist bereits durch das schwedische Patent 339 083 bekannt. Ein spülresistentes Bleikristallglas geht jedoch nicht aus diesem Patent hervor. Bleikristallglas weist im Verhältnis zu anderen Gläsern ganz besondere Probleme auf, die vor allem darin liegen, dass Bleikristallglas eine schlechte Beständigkeit gegen Spülen aufweist, dass auf seiner Oberfläche leicht Kratzer entstehen, und dass bei der Herstellung von Gegenständen aus ihm die Verarbeitungszeit lang ist ("langes" Glas). Letzteres, welches mit den Viskositätseigenschaften des Glases zusammenhängt, bedeutet eine lange Herstellungszeit für jeden Gegenstand, d.h. ein langsames Fertigungstempo.

Die vorliegende Erfindung hat nun überraschenderweise gezeigt, dass man die oben genannten Nachteile beseitigen und ein

Glas mit vorzüglicher Spülresistenz erhalten kann, falls dem Glas eine gewisse bestimmte Zusammensetzung gegeben wird, und zwar in Gewichts-% gerechnet:

SiO_2	50-63
Na_2O	1-10
K_2O	5-15
Li_2O	0,1-13
PbO	24-33
B_2O_3	0-2
BaO	höchstens 2
CaO	höchstens 2
ZnO	0,1-3,5
MgO	0-3

und Läutermittel.

Eine Analyse des Glases gibt ausser den oben genannten Bestandteilen auch Al_2O_3 in kleinen Mengen von bis zu etwa 1%, welche Korrosionsprodukte von der Wanne oder dem Tiegel sind.

Für das erfindungsgemässe Glas gilt, dass die Grenzen für SiO_2 und PbO hauptsächlich durch den Typ des Glases (Einkristallglas) festgelegt sind. Unter den übrigen Bestandteilen sei insbesondere das Vorhandensein von Li_2O , ZnO und MgO erwähnt, die als wichtige Bestandteile enthalten sind. Von diesen wird ZnO dem Glas zugesetzt, um die physikalischen Eigenschaften des Glases zu ändern. Eine Zugabe innerhalb des genannten Bereichs ergibt ein besseres Schmelzen, das Glas lässt sich leichter verarbeiten, und das fertige Erzeugnis besitzt ein hohes Brechungsindex und verbesserte chemische Resistenz. MgO gibt ein "kurzes" Glas, d.h. die erforderliche Verarbeitungszeit des Glases ist kurz und seine chemische Resistenz höher. Auch Li_2O ergibt eine höhere chemische Resistenz. Das erfindungsgemässe Glas kann bis zu 2 Gewichts-% von je BaO und CaO enthalten, welche die optischen Eigenschaften (Brechungsindex) bzw. die Verarbeitungseigenschaften des Glases beeinflussen. Zweckmässigerweise ist die Menge BaO bzw. CaO geringer als 0,5 Gewichts-%, und in seiner bevorzugten Ausführungsform enthält das Glas gemäss der vorliegenden Erfindung nicht BaO und CaO .

Das erfindungsgemässe Glas enthält auch ein Läutermittel, d.h. einen Stoff, welcher bei hoher Temperatur Gase abgibt, die die Homogenisierung der Glasschmelze erleichtern. Dieses Läutermittel kann z.B. As_2O_3 , Sb_2O_3 oder CeO_2 sein.

Ferner hat die Zusammensetzung des erfindungsgemässen Glases ihren Grund darin, dass die Bestandteile des Glases in gewissen optimalen Gewichtsverhältnissen vorliegen müssen, damit man ein Glas mit den erwünschten Eigenschaften erhält. Somit müssen die Alkalimetalloxyde des erfindungsgemässen Glases in einer solchen Menge vorhanden sein, dass das Gewichtsverhältnis $\text{K}:\text{Na}:\text{Li}$ 2,6:1:0,1 ist. Im Grunde genommen ist die Ionengrösse der entscheidende Faktor, und deshalb beruht das Verhältnis auch auf anderen Stoffen, die in der Glaszusammensetzung vorhanden sind, beispielsweise Stabilisatoren wie Blei und Barium, deren Ionen-grösse der Grösse des Kaliumions entspricht. In der Praxis kann das Verhältnis also nicht direkt aus den Gehalten von K-, Na- bzw. Li-Oxyd herausgelesen werden, sondern das Verhältnis kann etwas reduziert werden, falls dem Glasmaterial Bestandteile entsprechender Ionengrösse zugesetzt werden, wie die oben genannten Stabilisatoren.

Das gegenseitige Verhältnis zwischen Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und diesen Stoffen untereinander wirkt auf das Glas ein. Hierbei sind die Ionenhalbmesser der Komponenten von entscheidender Bedeutung für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases. Dies ist darauf zurückzuführen, dass gewisse Atome, die einen Unterschied im Ionenhalbmesser von mehr als 0,3 Å aufweisen, eine sog. Anomalie verursachen, d.h. eine unregelmässige Wirkung in bezug auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases. Beispiele von typischen anomaliebildenden Gruppen sind Li-Na-K mit den Ionenhalbmessern 0,60, 0,95 bzw. 1,33 Å und Zn-Ca-Ba mit den Ionenhalbmessern 0,74, 1,06 bzw. 1,43 Å. Eine gewisse Anomalie kommt in allem Glas vor, aber wenn man die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases verbessern will, so müssen die Bedingungen für die Anomalie gut erfüllt sein, und dies bedeutet, dass das Glas gewisse Atomarten in gewissen bestimmten Verhältnissen zueinander enthalten muss. Als Beispiele der physikalischen Eigenschaften des Glases, die eine eindeutige Anomalie aufweisen, seien die

Viskosität und der Transformationsbereich erwähnt.

Angeichts dieser Faktoren ist dem erfindungsgemässen Glas die obengenannte Zusammensetzung gegeben worden. Hierdurch erhält man ein Glas, das im Vergleich mit herkömmlichen Glasarten eine wesentlich verbesserte Spülresistenz und chemische Resistenz und demzufolge verbesserte physikalische Eigenschaften wie höheres Brechungsindex, Homogenität und niedrigere Schmelztemperatur aufweist.

Zur weiteren Erklärung der Erfindung sind im folgenden einige Beispiele gegeben, die den Vorteil des erfindungsgemässen Glases im Vergleich mit herkömmlichem Bleikristallglas klar erkennen lassen.

BEISPIEL 1

Dieses und die folgenden Beispiele beschreiben Versuche, bei denen man in einer Spülmaschine herkömmlichen Typs Bleikristallglas verschiedener Zusammensetzungen eine gewisse Anzahl Male gespült hat. Für das eigentliche Spülen gilt, dass jeder Spülgang ein Vorspülen während 3 min mit warmem Wasser (etwa 70°C), ein Spülen während 9 min bei im Durchschnitt 70°C, drei Spülungen mit warmem Wasser (etwa 70°C), wobei während des letzten Spülens Spülmittel (Tensid) zugesetzt wird, und Trocknen während 3 min umfasst. Nach beendeter Spülarbeit (210 Spülgänge) werden die Gläser während etwa 1 min in 10%-iges HCl getaucht (um ev. Kalkfilm u.dgl. von der Oberfläche zu lösen). Die Gläser werden dann mit einem synthetischen Handspülmittel von Hand abgewaschen und dabei mit einem weichen Lappen getrocknet. Schliesslich werden die Gläser in destilliertem Wasser gespült und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Drei Gläser von jeder Zusammensetzung wurden gespült. Zwei verschiedene Spülmittel wurden benutzt, deren Zusammensetzung zum Teil aus Tafel 1 hervorgeht. Das Spülmittel B ist vom Fabrikat Finish[®] und ist ein in Schweden übliches Mittel zum maschinellen Spülen.

TAFEL 1

Spülmittel	A	B
Zusammensetzung (g/l Spülwasser)		
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	1,32	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,95	
Tensid	0,10	
$\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	1,5	
$\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$	3:1	etwa 0,9:1
pH-Wert des Spülwassers	11,1	11,6
Dosierung (g/l Spülwasser)	3,37	3,0

Bei jedem Versuch wurden 210 Spülgänge ausgeführt, wonach die während des Spülens am Glas entstandenen Fehler und Angriffe beobachtet und nach Typ und Umfang ausgewertet wurden. Der Typ der beobachteten Schäden geht aus der folgenden Aufstellung hervor.

D = Glasfläche gleichmässig beschlagen
 F = Flecken auf der Oberfläche
 K = Angriffe in der Randzone
 R = andersartiger, ringförmiger Angriff
 S = schleierartiger Angriff

Jeder Angriffstyp ist in einer Skala von 0 bis 4 klassifiziert worden, wo 0 keine oder kaum erkennbare Angriffe und 4 sehr starke Angriffe bezeichnet. Danach wurde eine gesammelte Beurteilung mit derselben Skaleneinteilung von 0 bis 4 gemacht. Diese gesammelte Beurteilung ist als Spülresistenz bezeichnet worden.

Für die Versuche wurden drei verschiedene Glaszusammensetzungen benutzt, und zwar A, B, C und D wobei das Glas C eine für schwedischen Bleikristall repräsentative Zusammensetzung hat, während die Gläser A, B und C die aus Tafel 2 ersichtliche Zusammensetzung gemäss der Erfindung aufweisen.

TAFEL 2

	A	B	C
SiO ₂	53,5	59,4	59,6
Al ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1
Na ₂ O	1,0	3,5	3,5
K ₂ O	12,0	9,1	9,1
Li ₂ O	0,5	0,5	0,5
PbO	30,4	24,0	24,0
B ₂ O ₃	0,6	0,5	0,5
ZnO	1,2	1,2	1,2
MgO	-	1,2	1,0
Läutermittel	0,5	0,5	0,5

Die Versuchsergebnisse waren die folgenden

TAFEL 3

Ergebnis beim Spülen mit Spülmittel A

Glas	Fehlertyp	Spülresistenz
A	D, F, K	1
B	F, K	1,5
C	D, F, K	2
D	D, K	3,5

TAFEL 4

Ergebnis beim Spülen mit Spülmittel B

Glas	Fehlertyp	Spülresistenz
A	D, F, K	1,5
B	D, F, K	2
C	D, F, K	1,5
D	D, K	3,5

BEISPIEL 2

Weitere Versuche wurden angestellt, um die Spülresistenz des erfindungsgemässen Glases mit der Spülresistenz von herkömmlichem Bleikristallglas zu vergleichen. Bei diesen Versuchen wurden zwei verschiedene Spülmittel C und D benutzt. Das Spülmittel C ist vom selben Fabrikat wie B, hat jedoch einen et-

was niedrigeren Phosphatgehalt. Das Spülmittel D ist ein im Handel vorkommendes Spülmittel mit der Handelsbezeichnung "FLINK" und unterscheidet sich vom Spülmittel C indem es phosphatreicher ist (Verhältnis P_2O_5/SiO_2 etwa 1,5:1). Bei diesen Versuchen wurden Maschinen mit einem etwas andersartigen Spülverlauf als bisher benutzt, nämlich

Vorspülen während 8 min (etwa $70^{\circ}C$), Spülen während 12 min bei im Durchschnitt $70^{\circ}C$, drei Spülungen mit warmem Wasser (etwa $70^{\circ}C$), wobei während der letzten Spülung ein Spülmittel (Tensid) zugesetzt wurde, Trocknen in Wärme (etwa $90^{\circ}C$) während 30 min, und dann Kühlen mit einem Gebläse während 30 min, damit die Gläser vor Beginn des nächsten Spülens etwa Zimmertemperatur erhalten. Nachbehandlung wie oben.

Bei den Versuchen wurden drei verschiedene Glaszusammensetzungen benutzt, nämlich D, E und F, wobei das Glas D eine für schwedischen Bleikristall repräsentative Zusammensetzung hatte, während die Gläser E und F eine berechnete Zusammensetzung gemäss Tafel 5 hatten.

TAFEL 5

	E	F
SiO_2	59,9	53,5
Na_2O	3,5	1
K_2O	9,4	12
Li_2O	0,5	0,5
PbO	24,6	30,6
B_2O_3	0,5	0,6
ZnO	1,2	1,2
MgO	0,1	1
As_2O_5	0,3	0,6

Nach 300 Spülgängen wurde das folgende Ergebnis erhalten

Spülresistenz

Spülmittel	C	D
Glas		
D	0-2	0-2
E	0-2	1-3
C	1-3	4

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass man gemäss der Erfindung ein Glas erhält, das im Vergleich mit herkömmlichem Bleikristallglas eine bedeutend höhere Resistenz aufweist.

Patentanspruch

Gegen Spülen beständiges Glas zur Herstellung von Kunst- und Haushaltsglasgegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass es in Gewichts-% gerechnet aus

SiO_2	50-63
Al_2O_3	0,1-1
Na_2O	1-10
K_2O	5-15
Li_2O	0,1-3
PbO	24-33
B_2O_3	0-2
BaO	höchstens 2
CaO	höchstens 2
ZnO	0,1-3,5
MgO	0-3

und Läutermittel
besteht.
